

POLYESTER RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2000053847

Publication date: 2000-02-22

Inventor: NISHIMURA TORU; KATO KIMIYA; YAMANAKA TORU

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- International: C08K3/34; C08K5/15; C08K9/04; C08L67/00;
C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L67/00; (IPC1-7):
C08L67/00; C08K3/34; C08K5/15; C08K9/04;
C08L33/02; C08L67/00

- European:

Application number: JP19980225036 19980807

Priority number(s): JP19980225036 19980807

Report a data error here

Abstract of JP2000053847

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in a balance between rigidity and toughness and capable of weight reduction by melt-kneading a thermoplastic polyester having a specified terminal carboxy content and a layered silicate derived by exchanging the exchangeable cations present among layers for organic onium ions. **SOLUTION:** The thermoplastic polyester has a terminal carboxy content of 10-80 eq/t and is particularly desirably polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, polyethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate, or the like. The organic onium ions are desirably ammonium ions or phosphonium ions between which the former ions are particularly desirable. Among the ammonium ions, phenyl-containing ammonium ions are particularly desirable. The content of the layered silicate is usually 0.1-40 wt.% (in terms of the inorganic ash content in the composition).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

【添付書類】
8 202

刊行物 /

(10) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開2000-53847
(P2000-53847A)
(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl.	識別記号	P 1	テグメント (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
5/15		5/15	
9/04		9/04	
/(C 0 8 L 67/00			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-225036	(71) 出願人	00003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成10年8月7日 (1998.8.7)	(72) 発明者	西村 遼 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	加藤 公成 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	山中 亨 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】
【課題】 熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩からなる低比重で剛性に優れたポリエステル性樹脂組成物を提供する。
【解決手段】 (a) 熱可塑性ポリエステルおよび (b) 層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を溶融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(a) 熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量が10~80eq/tであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(2)

特開2000-53847

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)熱可塑性ポリエステルおよび(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を溶融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(a)熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量が10~80eq/tであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量で0.1~40重量%含有することを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】(a)熱可塑性ポリエステルがポリアルキレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】(b)層状珪酸塩が層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1~3いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】さらに(c)熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物を(a)熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.05~10重量部配合し、溶融混練してなる請求項1~4いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】(c)熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物の官能基が、カルボン酸無水物基および/またはエポキシ基であることを特徴とする請求項5記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】(c)熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物が、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物または該オレフィン化合物の重合体であることを特徴とする請求項5または6記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ポリエステルと層状珪酸塩からなる機械的性質の改良されたポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的性質を改良するために、ガラス繊維や無機充填剤を樹脂に配合することが実施されている。しかし、これら無機フィラーを単純に溶融混練するだけでは、樹脂中の無機フィラーの分散や界面接着も悪く、耐衝撃性が低い、表面外観が悪いといった問題がある。そこで、熱可塑性樹脂と無機フィラーとの親和性または結合力を高める為に、無機フィラーの表面に有機シラン等のカップリング処理を施し、樹脂中のフィラー分散を改良する方法があるが、かかる方法では樹脂と無機フィラーとの間のなじみを良くする程度であり、十分な改良には到ってい

ない。また、通常のフィラーでは、十分な強度を得るためには充填量を上げる必要があり、得られるポリエステル樹脂組成物が高比重になるといった問題も生じてくる。

【0003】一方、無機層状化合物の一種である粘土鉱物は、フィラーとしての使用が古くから試みられているが、通常の混合、混練では、二次凝集が起こってしまい、ポリエステル樹脂中への均一な分散が困難であった。そこで特開平3-62846号公報には層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物と相溶化剤を用いることで、均一な分散を得ようとする試みがなされており、引張弾性率の向上などが認められるものの、相溶化剤の添加による衝撃強度の低下の点で満足できるものではなかった。さらに、特開平7-166036号公報には、層状珪酸塩をホストとし、特定の4級アンモニウム塩をゲストとする層間化合物からなるポリエステル樹脂組成物が開示されているが、剛性の向上は認められるものの靱性の面で満足できるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は上述の問題を解消すること即ち、剛性と靱性のバランスに優れ、かつ無機物添加量が少量のため軽量化が可能であるポリエステル樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の末端基量を有する熱可塑性ポリエステルと有機オニウムイオンを層間に挿入した層状珪酸塩を用いることで、課題を解決できることを見出し本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は、(a)熱可塑性ポリエステルおよび(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を溶融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(a)熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量が10~80eq/tであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0008】(a)熱可塑性ポリエステル樹脂としては、芳香環を重合体の連鎖単位に有する熱可塑性のポリエステルが挙げられ、通常、芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)および/またはヒドロキシカルボン酸とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体が挙げられる。これらは液晶性のものであっても非液晶性のものであってもよい。

【0009】本発明において好ましいポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

(3)

特開2000-53847

3

ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート、ポリエチレン-4, 4'-ジカルボキシレート/テレフタレート、ポリ(エチレンテレフタレート/シクロヘキサジメチレンテレフタレート)などの非液晶性ポリエステルが挙げられる。

【0010】また、液晶性のポリエステルとしては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルを挙げることができる。

【0011】芳香族オキシカルボニル単位としては、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位、芳香族ジオキシ単位としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノンから生成した構造単位、芳香族ジカルボニル単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位、芳香族イミノオキシ単位としては、例えば、4-アミノフェノールから生成した構造単位が挙げられる。具体的には、p-オキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレート、p-オキシ安息香酸/6-オキシ-2-ナフトエ酸などの液晶性ポリエステルが挙げられる。

【0012】とりわけ好ましいものとしては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートが挙げられ、これらのポリエステル樹脂を成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0013】これら熱可塑性ポリエステルの重合度には、制限はないがポリブチレンテレフタレートは0.5%のo-クロロフェノール溶液中、25℃で測定した固有粘度が、0.80~1.9の範囲、特に1.0~1.5の範囲のものが好ましく、また、ポリエチレンテレフタレートの場合は上記と同条件で測定した固有粘度が0.36~1.60、特に0.52~1.35の範囲のものが好ましい。

【0014】これらの熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量は10~80eq/t(ポリマ1トン当りの末端基量)の範囲にあるものが好ましく使用でき、より好ましくは20~50eq/tの範囲のものである。カルボキシル末端基量の定量は公知の方法で行われる

4

が、例えばo-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定して求められる。カルボキシル末端基量が少なすぎると層状珪酸塩の分散性が充分でなくなり、また多すぎると衝撃強度の低下が顕著になるためいずれも好ましくない。

【0015】本発明における(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩とは、(b-1)交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩の交換性の陽イオンを、(b-2)有機オニウムイオンで置き換えた包接化合物である。

【0016】(b-1)交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩は、幅0.05~0.5μm、厚さ6~15オングストロームの板状物が積層した構造を持ち、その板状物の層間に交換性の陽イオンを有している。そのカチオン交換容量は0.2~3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。

【0017】層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、バーミキュライトなどのスメクタイト系粘土鉱物、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成雲母が好ましい。

【0018】(b-2)有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。

【0019】1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【0020】2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0021】3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0022】4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデ

(4)

特開2000-53847

5

シルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0023】また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【0024】これらのアンモニウムイオンの中でも、フェニル基を有するアンモニウムイオンが特に好適である。具体的には、ベンジルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどであり、これらの中でもベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムが好ましい。

【0025】本発明における(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は(b-1)交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と(b-2)有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶解させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0026】本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶解時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4~2.0当量の範囲であるが、0.8~1.2当量であることが好ましい。

【0027】また、これら層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのが挙げられる。

【0028】特に好ましいのは、有機シラン系化合物であり、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有ア

6

ルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。これらシランカップリング剤での層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でシランカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法か、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中に層状珪酸塩を添加し、攪拌しながらシランカップリング剤あるいは有機溶媒を含む水溶液の形で滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法のどれを用いても良い。層状珪酸塩をシランカップリング剤で処理する場合には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、シランカップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、シランカップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなシランカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熟処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め層状珪酸塩のカップリング剤での処理を行わずに、層状珪酸塩と熱可塑性ポリエステルを溶解混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

【0029】本発明において(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸

7

塩の含有量は本発明の組成物中の無機灰分量として0.1～40重量%、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは3～15重量%となる範囲である。灰分量が少なすぎると物性改良効果が小さく、灰分量が多すぎると靱性が低下する場合がある。無機灰分量は熱可塑性樹脂組成物2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

【0030】本発明で必要に応じて使用される(c)熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物とは、熱可塑性ポリエステルの末端基と化学的に反応することが可能な官能基を分子内に1個以上有する有機化合物のことである。その官能基としては、熱可塑性ポリエステルの末端基であるカルボキシル基やヒドロキシル基と反応性のものであれば特に制限がないが、好ましい例としてカルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。これらの官能基を分子内に1個以上有する化合物についても、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物、またはこれらオレフィン化合物の重合体、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、ポリカルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、ビスオキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0031】これらの中でも好ましい化合物として、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体が挙げられる。その具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、またはこれら置換オレフィン化合物の重合体などが挙げられる。なお、オレフィン化合物の重合体にはスチレン、イソプチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなど、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物以外のオレフィンが本発明の効果を損なわない範囲で共重合されていても差し支えないが、実質的にカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物の重合体からなることが好ましい。オレフィン化合物の重合体の重合度は2～100が好ましく、2～50がより好ましく、さらに2～20が最も好ましい。これらの中で、無水マレイン酸、ポリ無水マレイン酸が最も好ましく用いられる。ポリ無水マレイン酸としては、例えばJ. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., (13(2), 235(1975)等に記載のものを用いることができる。

【0032】なお、ここで用いるカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体は実質的に熱可塑性ポリエステルと熔融混練する際に無水物の構造を取ればよく、これらオレフィン化合物またはオレフィン化合物の重合体を加水分解してカルボン酸あるいはその水溶液の様な形態で熔融混練に供し、熔融混練の際の加熱により脱水反応させ、

(5)

特開2000-53847

8

実質的に無水酸の形で熱可塑性ポリエステルと熔融混練してもかまわない。

【0033】また、(c)成分として別の好ましい化合物として、エポキシ化合物が挙げられる。その具体例としては、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、などのモノエポキシ化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル、などのジグリシジル化合物、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート/エチレン共重合体などのポリエポキシ化合物などが挙げられる。

【0034】これらのなかでも、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステルなどが好ましい。これらは、1種類で用いても、2種類以上を併用して用いても良い。

【0035】本発明で(c)熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物を添加する場合の添加量は(a)熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.05～10重量部が衝撃強度の向上効果、組成物の流動性の点から好ましく、さらに0.1～5重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～3重量部である。

【0036】本発明において(a)熱可塑性ポリエステル(b)層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を熔融混練する方法には特に制限はなく、熱可塑性ポリエステルの熔融状態で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が作業効率の面から好ましい。また、必要に応じ(c)熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物を配合する場合でも、その添加方法に制限はなく、(a)熱可塑性ポリエステルと(b)層状珪酸塩を熔融混練する前にブレンドしておく方法や、(a)と(b)を熔融混練している最中に添加する方法などが挙げられる。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。また、熔融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。

【0037】さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物

9

には、本発明の目的を損なわない範囲で常用の各種添加成分、例えばガラス繊維、炭素繊維、針状ワステナイトなどの針状無機充填材、ガラスフレーク、タルク、カオリン、マイカなどの板状無機充填材、各種エラストマー類などの衝撃性改良材、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などの添加剤を添加することができる。

【0038】本発明のポリエステル樹脂組成物は押出成形、射出成形など通常の加工方法で容易に成形品とすることができる。得られた成形品は少ないフィラー量で、高い曲げ弾性率を示し、衝撃強度にも優れるため、種々のエンジニアリング部品、構造材料に適している。

【0039】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。

【0040】評価項目と測定方法

引張試験：厚さ1/8"のASTM1号ダンベル試験片を用い、ASTM D638に準じて評価した。

【0041】曲げ試験：1/2"×5"×1/4"の棒状試験片を用い、ASTM D790に準じて評価した。

【0042】衝撃試験：1/8"厚のアイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D256に準じて評価した。

【0043】参考例1

Na型モンモリロナイト（クニミネ工業：クニピアF、陽イオン交換容量120m当量/100g）100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド51g（陽イオン交換容量と等量）を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿を濾別した後、温水で洗浄した。この洗浄と濾別の操作を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥して乾燥した有機化層状珪酸塩を得た。

【0044】参考例2

Na型合成雲母（コープケミカル：ME-100、陽イオン交換容量80m当量/100g）100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド34g（陽イオン交換容量と等量）を溶解させた温水2Lを添加して1時間攪拌した。その後参考例1と同様に回収・洗浄・乾燥して、乾燥した有機化層状珪酸塩を得た。

【0045】参考例3

参考例1と同じモンモリロナイト100gと12-アミノドデカン酸塩酸塩30.2g（陽イオン交換容量と等量）を原料として、参考例1と同様に有機化層状珪酸塩を製造した。

【0046】参考例4

参考例1と同じモンモリロナイト100gとジメチルジ

(6)

特開2000-53847

10

オクタデシルアンモニウムクロライド70g（陽イオン交換容量と等量）を原料として、参考例1と同様に有機化層状珪酸塩を製造した。

実施例1

o-クロロフェノール溶液中、濃度0.5%、25℃で測定した固有粘度が1.2、o-クレゾール溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が43eq/tのポリブチレンテレフタレート（PBT-1）95.7重量部と参考例1で得られた層状珪酸塩を4.3重量部を配合し、タンブラーミキサーでブレンドした後、シリンダ温度を250℃に設定したTEX-30型二軸押出機（日本製鋼所）で熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、110℃で8時間熱風乾燥し、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。試験片2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて無機灰分量を求めたところ、3.0wt%であった。機械物性の評価結果を表1に示した。

【0047】実施例2

実施例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）、参考例2で得られた層状珪酸塩を表1に示した処方で配合し、実施例1と同様に熔融混練して組成物を得、射出成形の後、物性を評価した。

【0048】実施例3

実施例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）、参考例1で得られた層状珪酸塩、さらに無水マレイン酸を表1に示した処方で配合し、タンブラーミキサーでブレンド後、実施例1と同様に熔融混練し、射出成形後、物性を評価した。

【0049】実施例4

実施例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）、参考例1で得られた層状珪酸塩、さらにポリ無水マレイン酸（平均重合度8）を表1に示した処方で配合し、タンブラーミキサーでブレンド後、実施例1と同様に熔融混練し、射出成形後、物性を評価した。

【0050】実施例5、6

実施例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）と参考例3または4で製造した有機化層状珪酸塩を用いて表1に示した配合処方で、実施例1と同様に熔融混練で組成物を得た後、成形評価を行った。

【0051】比較例1

o-クロロフェノール溶液中、濃度0.5%、25℃で測定した固有粘度が1.2、o-クレゾール溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が9eq/tのポリブチレンテレフタレート（PBT-2）95.7重量部、参考例1で得られた層状珪酸塩を4.3重量部配合し、実施例1と同様に組成物を得、成形の後物性を評価した。また、実施例1と同様にして組成物の無機灰分

(7)

特開2000-53847

11

12

量を測定したところ3.0wt%であった。

【0052】比較例2

o-クロロフェノール溶液中、濃度0.5%、25℃で測定した固有粘度が1.0、o-クレゾール溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が90eq/tのポリブチレンテレフタレート（PBT-3）、参考例1で得られた層状珪酸塩を表2に示した処方で配合し、実施例1と同様に組成物を得、成形の後物性を評価した。

【0053】比較例3

*10

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(a) 重量部	PBT-1 (固有粘度=1.2, [COOH]=42eq/l)	95.7	95.8	95.7	96.1	95.5
(b) 重量部	ベンゾスルホン酸塩化珪酸塩	4.3		4.3		
	ベンゾスルホン酸塩化珪酸塩		4.2			
	12-73H ₂ Oの層状珪酸塩化珪酸塩				3.9	
(c) 重量部	ジメチルジメチルアミン化珪酸塩					4.5
	無水マレイン酸			0.2		
	ポリ無水マレイン酸			0.5		
無機成分量		3.0	3.0	3.0	3.0	3.1
機械特性						
引張強度	(MPa)	58	58	67	55	66
引張伸び	(%)	30	38	45	13	22
曲げ弾性率	(GPa)	3.3	3.6	3.3	3.2	3.1
1/2付着時の衝撃強度	(J/m)	46	43	48	29	31

* 実施例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレートと参考例1で原料として用いたモンモリロナイトを表2に示した配合処方で、実施例1と同様の方法で溶融混練し、組成物を得た後、成形評価を行った。

【0054】比較例4

実施例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレートを実施例1と同様に射出成形して物性を評価した。

【0055】

【表1】

表2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a) 重量部	PBT-1 (固有粘度=1.2, [COOH]=42eq/l)		97.0	100
	PBT-2 (固有粘度=1.3, [COOH]=9eq/l)			
(b) 重量部	PBT-3 (固有粘度=1.0, [COOH]=99eq/l)	95.7		
	ベンゾスルホン酸塩化珪酸塩	4.3		
	ベンゾスルホン酸塩化珪酸塩		3.0	
無機成分量		3.0	3.0	0
機械特性				
引張強度	(MPa)	54	58	55
引張伸び	(%)	6	12	100
曲げ弾性率	(GPa)	2.6	2.7	2.5
1/2付着時の衝撃強度	(J/m)	26	40	45

【0056】

50 【発明の効果】 本発明によれば、無機灰分量が少なくて

(8)

特開2000-53847

13

14

も曲げ弾性率や強度など剛性に優れ、また衝撃強度との
バランスにも優れる樹脂組成物が得られるので、自動車*

* 部品、電機・電子部品、建材、家具、日用雑貨品などの
成形品用に適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 33:02)

識別記号

F I

キーワード (参考)

F ターム (参考) 4J002 BH022 CD012 CD022 CD052
CD192 CF041 CF061 CF071
CF081 CH052 DJ006 EL028
EL137 EL147 FDO10 FDO70
FD160

【物件名】
【内容】

刊行物 2

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】 第 3 部門第 3 区分

【発行日】 平成 17 年 11 月 4 日 (2005.11.4)

【公開番号】 特開 2000-53847(P2000-53847A)

【公開日】 平成 12 年 2 月 22 日 (2000.2.22)

【出願番号】 特願平 10-225036

【国際特許分類第 7 版】

C 08 L 67/00

C 08 K 3/34

C 08 K 5/15

C 08 K 9/04

//(C 08 L 67/00

C 08 L 33:02)

【F I】

C 08 L 67/00

C 08 K 3/34

C 08 K 5/15

C 08 K 9/04

C 08 L 67/00

C 08 L 33:02

【手続補正書】

【提出日】 平成 17 年 8 月 5 日 (2005.8.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 熱可塑性ポリエステル、(b) 層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩、および(c) 熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に 1 個以上有する有機化合物を(a) 熱可塑性ポリエステル 100 重量部に対して 0.05～10 重量部配合し、溶融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(a) 熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量が 10～80 eq/tであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

(b) 層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩を組成物中の無機灰分量で 0.1～40 重量%含有することを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】

(a) 熱可塑性ポリエステルがポリアルキレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

(c) 熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に 1 個以上有する有機化合物の官能基が、カルボン酸無水物基および/またはエポキシ基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

(c) 熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に 1 個以上有する有機化合物

物が、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物または該オレフィン化合物の重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物

。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

すなわち本発明は、

(a) 熱可塑性ポリエステル、(b) 層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩、および(c) 熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物を(a) 熱可塑性ポリエステル100重量部に対して0.05～10重量部配合し、溶融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(a) 熱可塑性ポリエステルのカルボキシル末端基量が10～80 eq/tであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明における(b) 層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩とは、(b-1) 交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩の交換性の陽イオンを、(b-2) フェニル基を有する有機アンモニウムイオンで置き換えた包接化合物である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

(b-2) フェニル基を有する有機アンモニウムイオンとしては1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

1級アンモニウムイオンとしてはベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0022

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0022】

4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0025

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0025】

本発明における (b) 層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩は (b-1) 交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と (b-2) フェニル基を有する有機アンモニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0026

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0026】

本発明において、層状珪酸塩に対するフェニル基を有する有機アンモニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4～2.0当量の範囲であるが、0.8～1.2当量であることが好ましい。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0027

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0027】

また、これら層状珪酸塩は上記のフェニル基を有する有機アンモニウムイオンに加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0029

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0029】

本発明において（b）層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩の含有量は本発明の組成物中の無機灰分量として0.1～40重量%、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは3～15重量%となる範囲である。灰分量が少なすぎると物性改良効果が小さく、灰分量が多すぎると靱性が低下する場合がある。無機灰分量は熱可塑性樹脂組成物2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本発明で使用される（c）熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物とは、熱可塑性ポリエステルの末端基と化学的に反応することが可能な官能基を分子内に1個以上有する有機化合物のことである。その官能基としては、熱可塑性ポリエステルの末端基であるカルボキシル基やヒドロキシル基と反応性のものであれば特に制限がないが、好ましい例としてカルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。これらの官能基を分子内に1個以上有する化合物についても、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物、またはこれらオレフィン化合物の重合体、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、ポリカルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、ビスオキサゾリン化合物などが挙げられる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

本発明において（a）熱可塑性ポリエステル（b）層間に存在する交換性陽イオンがフェニル基を有する有機アンモニウムイオンで交換された層状珪酸塩を溶融混練する方法には特に制限はなく、熱可塑性ポリエステルの溶融状態で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が作業効率の面から好ましい。また、必要に応じ（c）熱可塑性ポリエステルと反応性を有する官能基を分子内に1個以上有する有機化合物を配合する場合でも、その添加方法に制限はなく、（a）熱可塑性ポリエステルと（b）層状珪酸塩を溶融混練する前にブレンドしておく方法や、（a）と（b）を溶融混練している最中に添加する方法などが挙げられる。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。また、溶融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

参考例4

参考例1と同じモンモリロナイト100gとジメチルジオクタデシルアンモニウムクロ

ライド70g（陽イオン交換容量と等量）を原料として、参考例1と同様に有機化層状珪酸塩を製造した。

比較例1

o-クロロフェノール溶液中、濃度0.5%、25℃で測定した固有粘度が1.2、o-クレゾール溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が43eq/tのポリブチレンテレフタレート（PBT-1）95.7重量部と参考例1で得られた層状珪酸塩を4.3重量部を配合し、タンブラーミキサーでブレンドした後、シリンダ温度を250℃に設定したTEX-30型二軸押出機（日本製鋼所）で熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、110℃で8時間熱風乾燥し、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。試験片2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて無機灰分量を求めたところ、3.0wt%であった。機械物性の評価結果を表1に示した。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

比較例2

比較例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）、参考例2で得られた層状珪酸塩を表1に示した処方で配合し、比較例1と同様に熔融混練して組成物を得、射出成形の後、物性を評価した。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

実施例1

比較例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）、参考例1で得られた層状珪酸塩、さらに無水マレイン酸を表1に示した処方で配合し、タンブラーミキサーでブレンド後、比較例1と同様に熔融混練し、射出成形後、物性を評価した。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

実施例2

比較例1で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート（PBT-1）、参考例1で得られた層状珪酸塩、さらにポリ無水マレイン酸（平均重合度8）を表1に示した処方で配合し、タンブラーミキサーでブレンド後、比較例1と同様に熔融混練し、射出成形後、物性を評価した。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

比較例3, 4

比較例 1 で用いたものと同じポリブチレンテレフタレート (P B T-1) と参考例 3 または 4 で製造した有機化層状珪酸塩を用いて表 1 に示した配合処方で、比較例 1 と同様に溶融混練で組成物を得た後、成形評価を行った。

【手続補正 2 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 1】

比較例 5

o-クロロフェノール溶液中、濃度 0.5%、25℃で測定した固有粘度が 1.2、o-クレゾール溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が 9 eq/t のポリブチレンテレフタレート (P B T-2) 95.7 重量部、参考例 1 で得られた層状珪酸塩を 4.3 重量部配合し、比較例 1 と同様に組成物を得、成形の後物性を評価した。また、比較例 1 と同様にして組成物の無機灰分量を測定したところ 3.0 wt% であった。

【手続補正 2 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 2】

比較例 6

o-クロロフェノール溶液中、濃度 0.5%、25℃で測定した固有粘度が 1.0、o-クレゾール溶液で電位差滴定して求めたカルボキシル末端基量が 90 eq/t のポリブチレンテレフタレート (P B T-3)、参考例 1 で得られた層状珪酸塩を表 2 に示した処方で配合し、比較例 1 と同様に組成物を得、成形の後物性を評価した。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 3】

比較例 7

比較例 1 で用いたものと同じポリブチレンテレフタレートと参考例 1 で原料として用いたモンモリロナイトを表 2 に示した配合処方で、比較例 1 と同様の方法で溶融混練し、組成物を得た後、成形評価を行った。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 4】

比較例 8

比較例 1 で用いたものと同じポリブチレンテレフタレートを比較例 1 と同様に射出成形して物性を評価した。

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

表1

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3	比較例4
(a) 重量部	PBT-1 (固有粘度=1.2, [COOH]=43eq/t)	95.7	95.8	95.7	95.7	96.1	95.5
(b) 重量部	ベンジジメチルカゲシアンモニウム化モノリチン	4.3		4.3	4.3		
	ベンジジメチルカゲシアンモニウム化合成モノ		4.2				
	12-アミドデカン酸塩塩化モノリチン					3.9	
(c) 重量部	ジメチルカゲシアンモニウム化合成モノ						4.5
	無水マレイン酸			0.2			
	ポリ無水マレイン酸				0.5		
無機灰分量	wt %	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	3.1
	引張強度 (MPa)	58	58	57	59	55	56
	引張伸び (%)	30	38	45	49	13	22
	曲げ弾性率 (GPa)	3.3	3.6	3.3	3.4	3.2	3.1
	1/4付き7/8寸衝撃強度 (J/m)	45	43	48	48	29	31

表2

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(a) 重量部	PBT-1 (固有粘度=1.2, [COOH]=43eq/t)			97.0	100
	PBT-2 (固有粘度=1.2, [COOH]=9eq/t)	95.7			
	PBT-3 (固有粘度=1.0, [COOH]=90eq/t)		95.7		
(b) 重量部	ベンジジメチルカゲシアンモニウム化モノリチン	4.3	4.3		
	モノリチン			3.0	
	wt %	3.0	3.0	3.0	0
機械物性	引張強度 (MPa)	54	55	56	55
	引張伸び (%)	8	4	12	100
	曲げ弾性率 (GPa)	2.6	3.4	2.7	2.5
	1/4付き7/8寸衝撃強度 (J/m)	25	15	40	45

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053847

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 67/00
C08K 3/34
C08K 5/15
C08K 9/04
// (C08L 67/00
C08L 33:02)

(21)Application number : 10-225036

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.08.1998

(72)Inventor : NISHIMURA TORU
KATO KIMIYA
YAMANAKA TORU

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in a balance between rigidity and toughness and capable of weight reduction by melt-kneading a thermoplastic polyester having a specified terminal carboxy content and a layered silicate derived by exchanging the exchangeable cations present among layers for organic onium ions.

SOLUTION: The thermoplastic polyester has a terminal carboxy content of 10-80 eq/t and is particularly desirably polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, polyethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate, or the like. The organic onium ions are desirably ammonium ions or phosphonium ions between which the former ions are particularly desirable. Among the ammonium ions, phenyl-containing ammonium ions are particularly desirable. The content of the layered silicate is usually 0.1-40 wt.% (in terms of the inorganic ash content in the composition).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) It is a polyester resin composition in which an exchangeable cation which exists between thermoplastic polyester and the (b) layer carries out melt kneading of the sheet silicate exchanged by organic onium ion, (a) A polyester resin composition, wherein the amount of carboxyl end groups of thermoplastic polyester is 10 ~ 80 eq/t.
[Claim 2](b) The polyester resin composition according to claim 1, wherein an exchangeable cation which exists between layers contains a sheet silicate exchanged by organic onium ion 0.1 to 40% of the weight with an inorganic ash content in a constituent.
[Claim 3](a) The polyester resin composition according to claim 1 or 2, wherein thermoplastic polyester is polyalkylene terephthalate.
[Claim 4](b) claims 1-3, wherein an exchangeable cation in which a sheet silicate exists between layers is the sheet silicate exchanged by an organic ammonium ion which has a phenyl group -- either -- a polyester resin composition of a statement.
[Claim 5]claims 1-4 which carry out 0.05-10 weight-section combination, and furthermore carry out melt kneading of (c) thermoplastic polyester and the organic compound which has in intramolecular one or more functional groups which have reactivity to (a) thermoplastic polyester 100 weight section -- either -- a polyester resin composition of a statement.
[Claim 6](c) The polyester resin composition according to claim 5 in which a functional group of an organic compound which has in intramolecular thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity is characterized by being carboxylic anhydride groups and/or an epoxy group.
[Claim 7](c) The polyester resin composition according to claim 5 or 6, wherein an organic compound which has in intramolecular thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity is a polymer of an olefin compound or this olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polyester resin composition in which the mechanical properties which consist of thermoplastic polyester and a sheet silicate were improved.
[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in order to improve the mechanical properties of thermoplastic polyester resin, blending glass fiber and an inorganic bulking agent with resin is carried out. However, distribution of the inorganic filler in resin and interface adhesion also have the problem that shock resistance is low and that it is bad and surface appearance is bad, only by carrying out melt kneading of these inorganic fillers simply. Then, in order to heighten the compatibility or associative strength of thermoplastics and an inorganic filler, perform coupling processing of organic Silang etc. on the surface of an inorganic filler, and there is a method of improving the filler distribution in resin, but. By this method, it is a grade which improves familiarity between resin and an inorganic filler, and has not resulted in sufficient improvement.In order to obtain sufficient intensity, it is necessary in the usual filler to raise a fill ration, and the problem that the polyester resin composition obtained becomes high specific gravity is also produced.

[0003]Although the use as a filler was tried for many years, the secondary aggregation happened in the usual mixing and kneading, and uniform distribution into polyester resin was difficult for the argillite which is a kind of an inorganic laminar compound on the other hand. By then, the thing for which the intercalation compound which makes a sheet silicate JP.3-62846.A with a host, and makes organic onium ion a guest, and a compatibilizer are used. Although the trial which makes uniform distribution profitably like is made and improvement in a modulus of elasticity in tension, etc. are accepted, it cannot be satisfied in respect of the fall of the impact strength by addition of a compatibilizer. Although a sheet silicate is made into a host and the polyester resin composition which consists of an intercalation compound which makes specific quarternary ammonium salt a guest is indicated by JP.7-166036.A, it cannot be satisfied with the field of the toughness of what is accepted of rigid improvement.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, let it be a technical problem for this invention to be excellent in the balance of solving an above-mentioned problem, i.e., rigidity, and toughness, and to obtain the polyester resin composition in which a weight saving is possible, since an inorganic substance addition is little.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above-mentioned problem, as a result of repeating examination wholeheartedly, this invention persons were using thermoplastic polyester which has the specific amount of end groups, and a sheet silicate which inserted organic onium ion between layers, found out that a technical problem was solvable and resulted in this invention.

[0006]Namely, this invention is a polyester resin composition in which an exchangeable cation which exists between (a) thermoplastic polyester and the (b) layer carries out melt kneading of the sheet silicate exchanged by organic onium ion, (a) It is a polyester resin composition, wherein the amount of carboxyl end groups of thermoplastic polyester is 10 - 80 eq/t.

[0007]

[Embodiment of the Invention]This invention is explained in detail below.

[0008](a) As thermoplastic polyester resin, the thermoplastic polyester which has an aromatic ring per

chain of a polymer is mentioned. Usually, the polymer or copolymer obtained by the condensation reaction which uses aromatic dicarboxylic acid (or the ester plasticity derivative), diol (or the ester plasticity derivative), and/or hydroxycarboxylic acid as the main ingredients is mentioned. These may be the things of liquid crystallinity or may be the things of non-liquid crystallinity.

[0009]In this invention, as an example of desirable polyester. Polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, To polycyclohexane dimethylene terephthalate and Pori, polyalkylene terephthalate, such as xylene terephthalate, Polyethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate, polybutylene 2,6-naphthalene dicarboxylate, The polyethylene 1,2-bis(phenoxy)ethane- 4, 4'-dicarboxylate, etc. Polyethylene isophthalate / terephthalate, polybutylene isophthalate / terephthalate, Non-liquid crystallinity polyester, such as polybutylene terephthalate / Deccan dicarboxylate, polyethylene 4,4'-dicarboxylate / terephthalate, and poly (ethylene terephthalate/cyclohexane dimethylene terephthalate), is mentioned.

[0010]The polyester which forms the anisotropic melt phase which consists of a structural unit chosen from an aromatic oxycarbonyl unit, an aromatic dioxy unit, an aromatic dicarbonyl unit, an ethylene dioxy unit, etc. as polyester of liquid crystallinity can be mentioned.

[0011]As an aromatic oxycarbonyl unit, for example as the structural unit generated from para-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, and an aromatic dioxy unit, For example, as the structural unit generated from 4,4'-dihydroxybiphenyl, hydroquinone, and t-butylhydroquinone, and an aromatic dicarbonyl unit, For example, as the structural unit generated from terephthalic acid, isophthalic acid, and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, and an aromatic imino oxy unit, the structural unit generated from 4-aminophenol is mentioned, for example, liquid crystallinity polyester, such as p-oxybenzoic acid / polyethylene terephthalate, p-oxybenzoic acid / 6-oxy-2-naphthoic acid, is mentioned.

[0012]As an especially desirable thing, polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, It is also preferred practically for polyethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate to be mentioned and to use these polyester resin as a mixture according to the required characteristics, such as a moldability, heat resistance, toughness, and surface nature.

[0013]Although there is no restriction in the degree of polymerization of these thermoplastic polyester, polybutylene terephthalate The inside of 0.5% of o-chlorophenol solution, The thing of the range of 0.36-1.60, especially 0.52-1.35 has the preferred intrinsic viscosity which the intrinsic viscosity measured at 25 ** measured on the above and the conditions especially when the thing of the range of 1.0-1.5 was preferred and polyethylene terephthalate, the range of 0.80-1.9, and.

[0014]The thing in the range of 10 - 80 eq/t (the amount of end groups per 1 t of polymers) can use preferably the amount of carboxyl end groups of these thermoplastic polyester, and it is a thing of the range of 20 - 50 eq/t more preferably. Potentiometric titration of the o-cresol solution is carried out, for example with an alkali solution, and a fixed quantity of the amount of carboxyl end groups is calculated, although carried out by a publicly known method. When there are too few amounts of carboxyl end groups, the dispersibility of a sheet silicate becomes less enough, and since the fall of impact strength will become remarkable if too large, neither is preferred.

[0015]The sheet silicate exchanged by organic onium ion in the exchangeable cation which exists between the (b) layers in this invention is the clathrate which replaced the positive ion of the convertibility of the sheet silicate which has a positive ion of convertibility (b-1) between layers by organic (b-2) onium ion.

[0016](b-1) The sheet silicate which has a positive ion of convertibility between layers has the structure which the board-shaped object (0.05-0.5 micrometer in width and 6-15 A in thickness) laminated, and has a positive ion of convertibility between the layers of the board-shaped object. The thing of 0.2 - 3 meq/g is mentioned and the cation exchange capacity of the cation exchange capacity is a thing of 0.8 - 1.5 meq/g preferably.

[0017]As an example of a sheet silicate, montmorillonite, beidellite, nontronite, Smectite system argillite, such as saponite, hectorite, a sauconite, and a vermiculite, Various argillite, such as halloysite, a money dynamite, Kenya Ito, zirconium phosphate, and phosphoric acid titanium, Swelling synthetic mica, such as Li type fluoride TENIO light, a Na-type fluoride TENIO light, Na-type 4 silicon fluoride mica, and Li type 4 silicon fluoride mica, etc. are mentioned, and it may be a natural thing or may be compounded. Swelling synthetic mica, such as smectite system argillite, such as montmorillonite and hectorite, Na-type 4 silicon fluoride mica, Li type fluoride TENIO light, is preferred also in these.

[0018](b-2) As organic onium ion, ammonium ion, phosphonium ions, sulfonium ion, etc. are mentioned. In

these, ammonium ion and phosphonium ions are preferred, and especially ammonium ion is fond and is used. As ammonium ion, any of the 1st class ammonium, the 2nd class ammonium, the 3rd class ammonium, and the 4th class ammonium may be sufficient.

[0019]As the 1st class ammonium ion, decyl ammonium, dodecyl ammonium, octadecyl ammonium, oleyl ammonium, benzylammonium, etc. are mentioned.

[0020]Methyldodecyl ammonium, methyloctadecyl ammonium, etc. are mentioned as the 2nd class ammonium ion.

[0021]Dimethyldodecyl ammonium, dimethyloctadecyl ammonium, etc. are mentioned as the 3rd class ammonium ion.

[0022]As the 4th class ammonium ion, benzyl trimethylammonium, Benzyl triethyl ammonium, benzyl tributyl ammonium, Benzyl trialkyl ammonium ion, such as benzyl dimethyldodecyl ammonium and benzyl dimethyloctadecyl ammonium, Trioctyl methylammonium, trimethyl octyl ammonium, Alkyl trimethyl ammonium ion, such as trimethyl dodecyl ammonium and trimethyl octadecyl ammonium, Dimethyl dialkyl ammonium ion, such as dimethyldioctyl ammonium, dimethyldidodecyl ammonium, and dimethyldioctadecyl ammonium, etc. are mentioned.

[0023]Besides these, aniline, p-phenylene diamine, alpha-naphthylamine, The ammonium ion etc. which are derived from p-aminodimethylaniline, benzidine, pyridine, piperidine, 6-aminocaproic acid, 11-aminoundecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid, etc. are mentioned.

[0024]Also in such ammonium ion, especially the ammonium ion that has a phenyl group is preferred. Specifically Benzylammonium, benzyl trimethylammonium, Benzyl triethyl ammonium, benzyl tributyl ammonium, It is benzyl dimethyldodecyl ammonium, benzyl dimethyloctadecyl ammonium, etc., and benzyl dimethyldodecyl ammonium and benzyl dimethyloctadecyl ammonium are preferred also in these. [0025]The exchangeable cation which exists between the (b) layers in this invention can manufacture the sheet silicate exchanged by organic onium ion by making organic (b-2) onium ion react to the sheet silicate which has a positive ion of convertibility (b-1) between layers by a publicly known method. Specifically, the method by the ion exchange reaction in the inside of polar solvents, such as water, methanol, and ethanol, the method by carrying out the direct reaction of the ammonium salt which it was liquefied to the sheet silicate, or carried out melting to it, etc. is mentioned.

[0026]In this invention, from points, such as the dispersibility of a sheet silicate, thermal stability at the time of melting, gas at the time of shaping, and generation control of a bad smell, to the cation exchange capacity of a sheet silicate, although the range of the quantity of the organic onium ion to a sheet silicate is 0.4-2.0 Eq, usually, It is preferred that it is 0.8-1.2 Eq.

[0027]As for these sheet silicates, it is preferred to use it by the coupling agent which has a reactive functional group in addition to the above-mentioned organic onium salt, carrying out conditioning in order to obtain the more outstanding mechanical strength. As this coupling agent, those, such as an isocyanate system compound, the organic Silang system compound, an organic titanate compound, an organic borane system compound, and an epoxy compound, is mentioned.

[0028]Especially a desirable thing is the organic Silang system compound, and as the example, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl TORIETOKISHISHI silane, Epoxy group content alkoxy silane compounds, such as beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Sulfhydryl group content alkoxy silane compounds, such as gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane and gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, gamma-ureido propyl trimethoxy SHISHIRAN, Ureido group content alkoxy silane compounds, such as gamma-(2-ureido ethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-isocyanatopropyl triethoxysilane, gamma-isocyanato propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanato propylmethethyl dimethoxysilane, gamma-isocyanato propylmethethyl diethoxysilane, Isocyanato group content alkoxy silane compounds, such as gamma-isocyanatopropylethyl dimethoxyshiran, gamma-isocyanatopropylethyl diethoxysilane, and gamma-isocyanatopropyltrichlorosilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, Amino group content alkoxy silane compounds, such as gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane and gamma-aminopropyl trimethoxysilane, Hydroxyl group content alkoxy silane compounds, such as gamma-hydroxypropyl trimethoxysilane and gamma-hydroxypropyl triethoxysilane, Carbon carbon unsaturation group content alkoxy silane compounds, such as gamma-methacryloxpropyl trimethoxy silane, vinyltrimethoxysilane, N-beta-(N-vinylbenzyl aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, a hydrochloride, etc. are mentioned. In particular, a carbon carbon unsaturation group content alkoxy silane compound is used preferably. Processing of the sheet silicate in these silane coupling agents, In the method of making a silane coupling agent sticking to a sheet silicate in polar solvents, such as water,

methanol, and ethanol, or these mixed solvents. A sheet silicate is added in high speed stirring and mixing machines, such as a Henschel mixer, Any of the method of making it dropping and adsorbing in the form of the solution containing a silane coupling agent or an organic solvent, and the method by adding a silane coupling agent directly to a sheet silicate further, and making it mix and adsorb with a mortar etc. may be used stirring. When processing a sheet silicate by a silane coupling agent, in order to promote hydrolysis of the alkoxy group of a silane coupling agent, it is preferred to mix water, acid water, alkaline water, etc. simultaneously. In order to raise the reaction efficiency of a silane coupling agent, the organic solvent which dissolves both water, such as methanol and ethanol, and a silane coupling agent other than water may be mixed. It is also possible to promote a reaction further by heat-treating the sheet silicate processed by such a silane coupling agent. When carrying out melt kneading of a sheet silicate and the thermoplastic polyester, without performing processing by the coupling agent of a sheet silicate beforehand, what is called the integral blending method that adds these coupling agents may be used.

[0029]The content of the sheet silicate exchanged by organic onium ion in the exchangeable cation which exists between the (b) layers in this invention is a range which will be 3 to 15 % of the weight preferably especially one to 30% of the weight preferably 0.1 to 40% of the weight as an inorganic ash content in the constituent of this invention. If the physical-properties improvement effect is small if there are too few ash contents, and there are too many ash contents, toughness may fall. An inorganic ash content is the value which made the thermoplastic resin composition 2g incinerate for 3 hours, and asked for it with a 500 ** electric furnace.

[0030][c] thermoplastic polyester used if needed by this invention and the organic compound which has in intramolecular one or more functional groups which have reactivity are organic compounds which have in intramolecular one or more functional groups which can be chemically reacted to the end group of thermoplastic polyester. Especially if it is the carboxyl group and hydroxyl which are end groups of thermoplastic polyester, and a reactant thing as the functional group, there will be no restriction, but carboxylic anhydride groups, an epoxy group, an isocyanate group, a carbodiimide group, an oxazoline group, etc. are mentioned as a desirable example. The olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular also about the compound which has one or more of these functional groups in intramolecular. Or the polymer of these olefin compounds, a mono epoxy compound, a diepoxy compound, A poly epoxy compound, an isocyanate compound, a diisocyanate compound, a carbodiimide compound, a poly carbodiimide compound, an oxazoline compound, a screw oxazoline compound, etc. are mentioned.

[0031]As a desirable compound, the polymer of the olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular, or these olefin compounds is mentioned also in these. As the example, the polymer of a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, anhydrous glutaconic acid, anhydrous citraconic acid, anhydrous aconitic acid, or these substitution olefin compound, etc. are mentioned. To the polymer of an olefin compound, styrene, isobutylene, methacrylic acid ester, Even if copolymerization of the acrylic ester etc. is carried out in the range in which any olefins other than the olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular do not spoil the effect of this invention, it does not interfere, but it is preferred to consist of a polymer of the olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular substantially. As for the degree of polymerization of the polymer of an olefin compound, 2-100 are preferred, and 2-50 are more preferred, and also 2-20 are the most preferred. In these, a maleic anhydride and a polymaleic anhydride are used most preferably. As a polymaleic anhydride, the thing of a statement can be used for J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C13 (2), 235 (1975), etc., for example.

[0032]When carrying out melt kneading of the polymer of the olefin compound which has in intramolecular the carboxylic anhydride groups used here, or these olefin compounds to thermoplastic polyester substantially, it should just take the structure of an anhydride. The polymer of these olefin compounds or an olefin compound may be hydrolyzed, melt kneading may be presented with a gestalt like carboxylic acid or its solution, dehydration may be carried out with heating in the case of melt kneading, and melt kneading may be substantially carried out to thermoplastic polyester in the form of an acid anhydride.

[0033]An epoxy compound is mentioned as another desirable compound as a (c) ingredient. As the example, allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, Phenyl glycidyl ether, benzoic acid glycidyl ester, glycidyl methacrylate, Which mono epoxy compound, ethylene glycol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, Polypropylene glycol diglycidyl ether, bisphenol A

diglycidyl ether, A bisphenol A type epoxy resin; phthalic acid diglycidyl ester, Cyclohexanedicarboxylic acid diglycidyl ester, oxybenzoic acid glycidyl ether ester, Poly epoxy compounds, such as which diglycidyl compound, glycerol polyglycidyl ether, trimethylolpropane diglycidyl ether, sorbitol diglycidyl ether, glycidyl methacrylate / ethylenic copolymer, etc. are mentioned.

[0034]Also in these, polyethylene glycol diglycidyl ether, a bisphenol A type epoxy resin, oxybenzoic acid glycidyl ether ester, etc. are preferred. These may be used by one kind, or two or more kinds may be used together and used for them.

[0035]0.05 – 10 weight section the addition in the case of adding (c) thermoplastic polyester and the organic compound which has in intramolecular one or more functional groups which have reactivity by this invention to (a) thermoplastic polyester 100 weight section The improved effect of impact strength, From a fluid point of a constituent, it is desirable, it is desirable still more preferred that it is the range of further 0.1 to 5 weight section, and it is 0.1 to 3 weight section.

[0036]What is necessary is for there to be no restriction in particular in the way the exchangeable cation which exists between (a) thermoplastic polyester (b) layers in this invention carries out melt kneading of the sheet silicate exchanged by organic onium ion, and just to be able to perform mechanical shearing under the molten state of thermoplastic polyester. Although any of a batch type or continuous system may be sufficient also as the disposal method, the continuous system which can be manufactured continuously is more preferred from the field of working efficiency. Even when blending the organic compound which has in intramolecular (c) thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity if needed, There is no restriction in the addition method, and the method of pre blending, before carrying out melt kneading of the (b) sheet silicate to (a) thermoplastic polyester, the method of adding in the midst of carrying out melt kneading of (a) and the (b), etc. are mentioned. Although there is no restriction also in a concrete kneading apparatus, an extrusion machine, especially a twin screw extruder are preferred in respect of productivity. It is also fond to provide a vent-port in order to remove the moisture generated at the time of melt kneading, and the volatile constituent of low molecular weight, and it is used.

[0037]To the polyester resin composition of this invention. The various addition ingredients of daily use in the range which does not spoil the purpose of this invention, for example, glass fiber, Needlelike inorganic fillers, such as carbon fiber and needlelike Huaras Tena Ito, a glass flake, Shock nature improvement material, such as tabular inorganic fillers, such as talc, kaolin, and mica, and various elastomers, Additive agents, such as release agents, such as antioxidants, such as a nucleus agent, coloration inhibitor, hindered phenol, and hindered amine, ethylene-bis-stearylamine, and higher-fatty-acid ester, a plasticizer, a thermostabilizer, lubricant, ultraviolet inhibitor, colorant, and fire retardant, can be added.

[0038]The polyester resin composition of this invention can be easily used as mold goods with the usual processing methods, such as extrusion molding and injection molding. The obtained mold goods are the small amount of fillers, and since the high rate of bending flexibility is shown and it excels also in impact strength, they fit various engineering parts and a structural material.

[0039]

[Example]This invention is further explained in full detail according to an example below.

[0040]Evaluation criteria and a measuring-method tensile test: According to ASTM D638, it evaluated using the ASTM No. 1 dumbbell specimen of the thickness 1/8.

[0041]Bending test: According to ASTM D790, it evaluated using the cylindrical specimen of 1/2"x5"x1/4."

[0042]Impact test: According to ASTM D256, it evaluated using the test piece for Izod impact test of 1/8" thickness.

[0043]A stirred part scatters 100 g of reference example 1 Na-type montmorillonite (Kunimine Industries: KUNIPIAF, cation-exchange-capacity 120mEq/100 g) to 10 l. of warm water, The warm water 2L in which 51 g (cation exchange capacity and equivalent weight) of benzyl dimethyloctadecyl ammoniumchloride was dissolved was added here, and it stirred for 1 hour. Warm water washed, after a ** exception's carrying out formed precipitate. this washing and ** — the organicity-ized sheet silicate which carried out vacuum drying of the solid obtained by performing another operation 3 times at 80 **, and was dried was obtained.

[0044]A stirred part scatters 100 g of reference example 2 Na-type synthetic mica (CO-OP CHEMICAL: ME-100 and cation-exchange-capacity 80mEq/100 g) to 10 l. of warm water, The warm water 2L in which 34 g (cation exchange capacity and equivalent weight) of benzyl dimethyloctadecyl

ammoniumchloride was dissolved was added here, and it stirred for 1 hour. It washed [recovery] and dried like the reference example 1 after that, and the dry organicity-ized sheet silicate was obtained.

[0045]The organicity-ized sheet silicate was manufactured like the reference example 1 by using 100 g of the same montmorillonite as the reference example 3 reference example 1, and 30.2 g (cation exchange capacity and equivalent weight) of 12-amino-dodecanoic-acid hydrochlorides as a raw material.

[0046]The organicity-ized sheet silicate was manufactured like the reference example 1 by using 100 g of the same montmorillonite as the reference example 4 reference example 1, and 70 g (cation exchange capacity and equivalent weight) of dimethyldioctadecyl ammoniumchloride as a raw material.

The inside of an example 1 o-chlorophenol solution, 0.5% of concentration, The amount of carboxyl end groups in which the intrinsic viscosity measured at 25 ** carried out potentiometric titration and which it calculated with 1.2 and o-cresol solution blends 4.3 weight sections for the sheet silicate obtained by polybutylene terephthalate (PBT-1) 95.7 weight section and the reference example 1 of 43 eq/t. After pre blending by a tumbler mixer, melt kneading of the cylinder temperature was carried out with the TEX-30 type twin screw extruder (Japan Steel Works) set as 250 **, and the resin composition was obtained. After pelletizing the obtained constituent, hot air drying of it was carried out at 110 ** for 8 hours, it performed injection molding with the cylinder temperature of 250 **, and the die temperature of 80 **, and obtained the specimen. It was 3.0wt%, when the specimen 2g was made to incinerate with a 500 ** electric furnace for 3 hours and the inorganic ash content was calculated. The evaluation result of the mechanical physical property was shown in Table 1.

[0047]The sheet silicate obtained by the same polybutylene terephthalate (PBT-1) as what was used in example 2 Example 1, and the reference example 2 was blended by the formula shown in Table 1, melt kneading was carried out like Example 1, the constituent was obtained, and physical properties were evaluated after injection molding.

[0048]It blended by the same polybutylene terephthalate (PBT-1) as what was used in example 3 Example 1, the sheet silicate obtained by the reference example 1, and the formula which showed the maleic anhydride in Table 1 further, melt kneading was carried out like Example 1 after the blend by the tumbler mixer, and physical properties were evaluated after injection molding.

[0049]The same polybutylene terephthalate as what was used in example 4 Example 1 (PBT-1). It blended by the sheet silicate obtained by the reference example 1, and the formula which showed the polymaleic anhydride (average degree of polymerization 8) in Table 1 further, melt kneading was carried out like Example 1 after the blend by the tumbler mixer, and physical properties were evaluated after injection molding.

[0050]Shaping evaluation was performed after obtaining a constituent by melt kneading like Example 1 by the combination formula shown in Table 1 using the organicity-ized sheet silicate manufactured by the same polybutylene terephthalate (PBT-1) and the reference example 3 or 4 as what was used in Example 5 and six Examples 1.

[0051]The amount of carboxyl end groups in which 0.5% of concentration and the intrinsic viscosity measured at 25 ** carried out potentiometric titration and which it calculated with 1.2 and o-cresol solution among the comparative example 1 o-chlorophenol solution Polybutylene terephthalate (PBT-2) 95.7 weight section of 9 eq/t, 4.3 weight sections of sheet silicates obtained by the reference example 1 were blended, the constituent was obtained like Example 1, and physical properties were evaluated after shaping. It was 3.0wt% when the inorganic ash content of the constituent was measured like Example 1.

[0052]The amount of carboxyl end groups in which 0.5% of concentration and the intrinsic viscosity measured at 25 ** carried out potentiometric titration and which it calculated with 1.0 and o-cresol solution among the comparative example 2 o-chlorophenol solution The polybutylene terephthalate of 90 eq/t (PBT-3). The sheet silicate obtained by the reference example 1 was blended by the formula shown in Table 2, the constituent was obtained like Example 1, and physical properties were evaluated after shaping.

[0053]Shaping evaluation was performed, after carrying out melt kneading by the same method as Example 1 and obtaining a constituent by the combination formula which showed the montmorillonite used as a raw material by the same polybutylene terephthalate and the reference example 1 as what was used in comparative example 3 Example 1 in Table 2.

[0054]Injection molding of the same polybutylene terephthalate as what was used in comparative example 4 Example 1 was carried out like Example 1, and physical properties were evaluated. [0055]

[Table 1]

	(a) 重量部		(b) 重量部		(c) 重量部		無機炭分量 wt%	機械特性			
	P B T-1 (固有粘度=1.2, [COOH]=43eq/l)	4.3	4.3	4.2	3.9	4.5		引張強度 (MPa)	引張伸度 (%)	曲げ弾性率 (GPa)	1/7付き7/17の衝撃強度 (J/m)
実施例 1	95.7	95.8	95.7	95.7	95.7	95.7	3.0	58	30	3.3	45
実施例 2		95.8	95.7	95.7	95.7	95.7	3.0	58	38	3.6	43
実施例 3		95.7	95.7	95.7	95.7	95.7	3.0	57	45	3.3	48
実施例 4		95.7	95.7	95.7	95.7	95.7	2.9	59	49	3.4	48
実施例 5	96.1	96.1	96.1	96.1	96.1	96.1	3.0	55	13	3.2	29
実施例 6		95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	3.1	56	22	3.1	31

第 1 卷

表 2						
		(a) 重量部				
	PBT-1 (固有粘度=1.2, [COOH]=43eq/l)	95.7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	PBT-2 (固有粘度=1.2, [COOH]=9eq/l)		95.7		97.0	100
	PBT-3 (固有粘度=1.0, [COOH]=90eq/l)		95.7			
(b) 重量部	N,N'-ジメチルアミノエタナールとN,N'-ジエタノールとの割合	4.3	4.3		3.0	
	重合度分岐					
	Wt %	3.0	3.0	3.0	3.0	0
機械物性	引張強度 (MPa)	54	55	56	55	
	引張伸度 (%)	8	4	12	100	
	曲げ弾性率 (GPa)	2.6	3.4	2.7	2.5	
	落下衝撃強度 (J/m)	25	15	40	45	
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	

28

[0056]

[Effect of the Invention]In this invention, the resin composition which excels [ash content / inorganic] in rigidity, such as a rate of bending flexibility and intensity, at least, and is excellent also in balance with impact strength is obtained.

Therefore, it is suitable for mold goods, such as autoparts, electrical machinery and electronic parts, building materials, furniture, and daily-use products.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette]Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law
[Section classification] The 3rd classification of the part III gate
[Publication date]November 4 (2005.11.4), Heisei 17

[Publication No.]JP,2000-53847,A (P2000-53847A)
[Date of Publication]February 22, Heisei 12 (2000.2.22)
[Application number]Japanese Patent Application No. 10-225036
[The 7th edition of International Patent Classification]

C08L 67/00

C08K 3/34

C08K 5/15

C08K 9/04

// (C08L 67/00

C08L 33:02)
[F]

C08L 67/00

C08K 3/34

C08K 5/15

C08K 9/04

C08L 67/00

C08L 33:02

- [Written amendment]
- [Filing date]August 5, Heisei 17 (2005.8.5)
- [Amendment 1]
- [Document to be Amended]Specification
- [Item(s) to be Amended]Claim
- [Method of Amendment]Change
- [The contents of amendment]
- [Claim(s)]
- [Claim 1]

(a) A sheet silicate exchanged by an organic ammonium ion in which thermoplastic polyester and an exchangeable cation which exists between the (b) layers have a phenyl group, And 0.05-10 weight- section combination of the organic compound which has in intramolecular (c) thermoplastic polyester

and one or more functional groups which have reactivity is carried out to (a) thermoplastic polyester 100 weight section, A polyester resin composition, wherein it is a polyester resin composition which carries out melt kneading and the amount of carboxyl end groups of (a) thermoplastic polyester is 10 - 80 eq/t
[Claim 2]
(b) The polyester resin composition according to claim 1, wherein an exchangeable cation which exists between layers contains a sheet silicate exchanged by an organic ammonium ion which has a phenyl group 0.1 to 40% of the weight with an inorganic ash content in a constituent.

[Claim 3]
(a) The polyester resin composition according to claim 1 or 2, wherein thermoplastic polyester is polyalkylene terephthalate.
[Claim 4]

(c) Claims 1-3 to which a functional group of an organic compound which has in intramolecular thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity is characterized by being carboxylic anhydride groups and/or an epoxy group are the polyester resin compositions of a statement either.

[Claim 5]
(c) Claims 1-4, wherein an organic compound which has in intramolecular thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity is a polymer of an olefin compound or this olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular are the polyester resin compositions of a statement either.

- [The amendment 2]
- [Document to be Amended]Specification
- [Item(s) to be Amended]0006
- [Method of Amendment]Change
- [The contents of amendment]
- [0006]

Namely, this invention,

(a) The sheet silicate exchanged by the organic ammonium ion in which thermoplastic polyester and the exchangeable cation which exists between the (b) layers have a phenyl group, And 0.05-10 weight- section combination of the organic compound which has in intramolecular (c) thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity is carried out to (a) thermoplastic polyester 100 weight section, It is a polyester resin composition which carries out melt kneading, and is a polyester resin composition, wherein the amount of carboxyl end groups of (a) thermoplastic polyester is 10 - 80 eq/t.

- [Amendment 3]
- [Document to be Amended]Specification
- [Item(s) to be Amended]0015
- [Method of Amendment]Change
- [The contents of amendment]
- [0015]

With the sheet silicate exchanged by the organic ammonium ion which has a phenyl group, the exchangeable cation which exists between the (b) layers in this invention. (b-1) It is the clathrate which replaced the positive ion of the convertibility of the sheet silicate which has a positive ion of convertibility between layers by the organic ammonium ion which has a phenyl group (b-2).

- [Amendment 4]
- [Document to be Amended]Specification
- [Item(s) to be Amended]0018
- [Method of Amendment]Change
- [The contents of amendment]
- [0018]

(b-2) As an organic ammonium ion which has a phenyl group, any of the 1st class ammonium, the 2nd class ammonium, the 3rd class ammonium, and the 4th class ammonium may be sufficient.

- [Amendment 5]
- [Document to be Amended]Specification
- [Item(s) to be Amended]0019

[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0019]
Benzylammonium etc. are mentioned as the 1st class ammonium ion.
[Amendment 6]

[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0020
[Method of Amendment]Deletion
[The contents of amendment]

[Amendment 7]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0021
[Method of Amendment]Deletion
[The contents of amendment]

[Amendment 8]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0022
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0022]

As the 4th class ammonium ion, benzyl trimethylammonium, Benzyl trialkyl ammonium ion, such as benzyl triethyl ammonium, benzyl tributyl ammonium, benzyl dimethyl dodecyl ammonium, and benzyl dimethyloctadecyl ammonium, etc. are mentioned.

[Amendment 9]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0025
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0025]

The sheet silicate exchanged by the organic ammonium ion in which the exchangeable cation which exists between the (b) layers in this invention has a phenyl group the sheet silicate which has a positive ion of convertibility (b-1) between layers, and the organic ammonium ion which has a phenyl group (b-2). It can manufacture by making it react by a publicly known method. Specifically, the method by the ion exchange reaction in the inside of polar solvents, such as water, methanol, and ethanol, the method by carrying out the direct reaction of the ammonium salt which it was liquefied to the sheet silicate, or carried out melting to it, etc. is mentioned.

[Amendment 10]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0026
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0026]

In this invention, from points, such as the dispersibility of a sheet silicate, thermal stability at the time of melting, gas at the time of shaping, and generation control of a bad smell, to the cation exchange capacity of a sheet silicate, although the range of the quantity of the organic ammonium ion which has a phenyl group to a sheet silicate is 0.4-2.0 Eq, usually, It is preferred that it is 0.8-1.2 Eq.

[Amendment 11]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0027
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0027]

As for these sheet silicates, it is preferred to use it by the coupling agent which has a reactive functional group in addition to the organic ammonium ion which has the above-mentioned phenyl group,

carrying out conditioning in order to obtain the more outstanding mechanical strength. As this coupling agent, those, such as an isocyanate system compound, the organic Silang system compound, an organic titanate compound, an organic borane system compound, and an epoxy compound, is mentioned.
[Amendment 12]

[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0029
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0029]

The content of the sheet silicate exchanged by the organic ammonium ion in which the exchangeable cation which exists between the (b) layers in this invention has a phenyl group is a range which will be 3 to 15 % of the weight preferably especially one to 30% of the weight preferably 0.1 to 40% of the weight as an inorganic ash content in the constituent of this invention. If the physical-properties improvement effect is small if there are too few ash contents, and there are too many ash contents, toughness may fall. An inorganic ash content is the value which made the thermoplastic resin composition 2g incinerate for 3 hours, and asked for it with a 500 ** electric furnace.

[Amendment 13]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0030
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0030]

(c) thermoplastic polyester used by this invention and the organic compound which has in intramolecular one or more functional groups which have reactivity are organic compounds which have in intramolecular one or more functional groups which can be chemically reacted to the end group of thermoplastic polyester. Especially if it is the carboxyl group and hydroxyl which are end groups of thermoplastic polyester, and a reactant thing as the functional group, there will be no restriction, but carboxylic anhydride groups, an epoxy group, an isocyanate group, a carbodiimide group, an oxazoline group, etc. are mentioned as a desirable example. The olefin compound which has carboxylic anhydride groups in intramolecular also about the compound which has one or more of these functional groups in intramolecular, Or the polymer of these olefin compounds, a mono epoxy compound, a diepoxy compound, A poly epoxy compound, an isocyanate compound, a diisocyanate compound, a carbodiimide compound, a poly carbodiimide compound, an oxazoline compound, a screw oxazoline compound, etc. are mentioned.

[Amendment 14]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0036
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0036]

What is necessary is for there to be no restriction in particular in the way the exchangeable cation which exists between (a) thermoplastic polyester (b) layers in this invention carries out melt kneading of the sheet silicate exchanged by the organic ammonium ion which has a phenyl group, and just to be able to perform mechanical shearing under the molten state of thermoplastic polyester. Although any of a batch type or continuous system may be sufficient also as the disposal method, the continuous system which can be manufactured continuously is more preferred from the field of working efficiency. Even when blending the organic compound which has in intramolecular (c) thermoplastic polyester and one or more functional groups which have reactivity if needed, There is no restriction in the addition method, and the method of pre blending, before carrying out melt kneading of the (b) sheet silicate to (a) thermoplastic polyester, the method of adding in the midst of carrying out melt kneading of (a) and the (b), etc. are mentioned. Although there is no restriction also in a concrete kneading apparatus, an extrusion machine, especially a twin screw extruder are preferred in respect of productivity. It is also fond to provide a vent-port in order to remove the moisture generated at the time of melt kneading, and the volatile constituent of low molecular weight, and it is used.

[Amendment 15]
[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0046
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0046]

Reference example 4

The organicity-ized sheet silicate was manufactured like the reference example 1 by using 100 g of the same montmorillonite as the reference example 1, and 70 g (cation exchange capacity and equivalent weight) of dimethyldioctadecyl ammoniumchloride as a raw material.

Comparative example 1

The inside of an o-chlorophenol solution, 0.5% of concentration, The amount of carboxyl end groups in which the intrinsic viscosity measured at 25 ** carried out potentiometric titration and which it calculated with 1.2 and o-cresol solution blends 4.3 weight sections for the sheet silicate obtained by polybutylene terephthalate (PBT-1) 95.7 weight section and the reference example 1 of 43 eq/t. After pre blending by a tumbler mixer, melt kneading of the cylinder temperature was carried out with the TEX-30 type twin screw extruder (Japan Steel Works) set as 250 **, and the resin composition was obtained. After pelletizing the obtained constituent, hot air drying of it was carried out at 110 ** for 8 hours, it performed injection molding with the cylinder temperature of 250 **, and the die temperature of 80 **, and obtained the specimen. It was 3.0wt%, when the specimen 2g was made to incinerate with a 500 ** electric furnace for 3 hours and the inorganic ash content was calculated. The evaluation result of the mechanical physical property was shown in Table 1.

[Amendment 16]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0047

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0047]

Comparative example 2

The sheet silicate obtained by the same polybutylene terephthalate (PBT-1) as what was used by the comparative example 1, and the reference example 2 was blended by the formula shown in Table 1, melt kneading was carried out like the comparative example 1, the constituent was obtained, and physical properties were evaluated after injection molding.

[Amendment 17]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0048

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0048]

Example 1

It blended by the same polybutylene terephthalate (PBT-1) as what was used by the comparative example 1, the sheet silicate obtained by the reference example 1, and the formula which showed the maleic anhydride in Table 1 further, melt kneading was carried out like the comparative example 1 after the blend by the tumbler mixer, and physical properties were evaluated after injection molding.

[Amendment 18]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0049

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0049]

Example 2

The same polybutylene terephthalate as what was used by the comparative example 1 (PBT-1), It blended by the sheet silicate obtained by the reference example 1, and the formula which showed the polymaleic anhydride (average degree of polymerization 8) in Table 1 further, melt kneading was carried out like the comparative example 1 after the blend by the tumbler mixer, and physical properties were evaluated after injection molding.

[Amendment 19]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0050
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0050]

Comparative examples 3 and 4

Shaping evaluation was performed after obtaining a constituent by melt kneading like the comparative example 1 by the combination formula shown in Table 1 using the organicity-ized sheet silicate manufactured by the same polybutylene terephthalate (PBT-1) and the reference example 3 or 4 as what was used by the comparative example 1.

[Amendment 20]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0051

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0051]

Comparative example 5

The amount of carboxyl end groups in which 0.5% of concentration and the intrinsic viscosity measured at 25 ** carried out potentiometric titration and which it calculated with 1.2 and o-cresol solution among the o-chlorophenol solution Polybutylene terephthalate (PBT-2) 95.7 weight section of 9 eq/t, 4.3 weight sections of sheet silicates obtained by the reference example 1 were blended, the constituent was obtained like the comparative example 1, and physical properties were evaluated after shaping. It was 3.0wt% when the inorganic ash content of the constituent was measured like the comparative example 1.

[Amendment 21]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0052

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0052]

Comparative example 6

The amount of carboxyl end groups in which 0.5% of concentration and the intrinsic viscosity measured at 25 ** carried out potentiometric titration and which it calculated with 1.0 and o-cresol solution among the o-chlorophenol solution The polybutylene terephthalate of 90 eq/t (PBT-3), The sheet silicate obtained by the reference example 1 was blended by the formula shown in Table 2, the constituent was obtained like the comparative example 1, and physical properties were evaluated after shaping.

[Amendment 22]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0053

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0053]

Comparative example 7

Shaping evaluation was performed, after carrying out melt kneading by the same method as the comparative example 1 and obtaining a constituent by the combination formula which showed the montmorillonite used as a raw material by the same polybutylene terephthalate and the reference example 1 as what was used by the comparative example 1 in Table 2.

[Amendment 23]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0054

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0054]

Comparative example 8

Injection molding of the same polybutylene terephthalate as what was used by the comparative example 1 was carried out like the comparative example 1, and physical properties were evaluated.

[Amendment 24]
[Document to be Amended]Specification
[Item(s) to be Amended]0055
[Method of Amendment]Change
[The contents of amendment]
[0055]
[Table 1]

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	比較例 3	比較例 4
粘度=1. 2、[COOH]=43eq/l)	9 5. 7	9 5. 8	9 5. 7	9 5. 7	9 6. 1	9 5. 5
シリルエニカ化エポキシ付	4. 3		4. 3	4. 3		
シリルエニカ化合成雲母		4. 2				
【酸化エポキシ付					3. 9	
エニカ化合成雲母						4. 5
			0. 2			
酸				0. 5		
wt %	3. 0	3. 0	3. 0	2. 9	3. 0	3. 1
(MPa)	5 8	5 8	5 7	5 9	5 5	5 6
(%)	3 0	3 8	4 5	4 9	1 3	2 2
(GPa)	3. 3	3. 6	3. 3	3. 4	3. 2	3. 1
弾性率 (J/m)	4 5	4 3	4 8	4 8	2 9	3 1

比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
粘度=1. 2、[COOH]=43eq/l)		9 7. 0	1 0 0
粘度=1. 2、[COOH]= 9eq/l)	9 5. 7		
粘度=1. 0、[COOH]=90eq/l)		9 5. 7	

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
84

表1

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3	比較例4
(a) 重量部	P B T-1 (固有粘度=1.2、[COOH]=43eq/l)	95.7	95.8	95.7	95.7	96.1	95.5
(b) 重量部	ベンジル 好酸カチオン化モノリチル	4.3		4.3	4.3		
	ベンジル 好酸カチオン化モノリチル		4.2				
	12-ジメチルベンジル 好酸カチオン化モノリチル					3.9	
	ジベンジル 好酸カチオン化モノリチル						
(c) 重量部	無水マレイン酸			0.2			4.5
無機灰分量 機械物性	ポリ無水マレイン酸				0.5		
	wt%	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	3.1
	引張強度 (MPa)	58	58	57	59	55	56
	引張伸度 (%)	30	38	45	49	13	22
	曲げ弾性率 (GPa)	3.3	3.6	3.3	3.4	3.2	3.1
	177℃付着77℃引張強度 (J/m)	45	43	48	48	29	31

表2

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(a) 重量部	P B T-1 (固有粘度=1.2、[COOH]=43eq/l)			97.0	100
	P B T-2 (固有粘度=1.2、[COOH]=9eq/l)	95.7			
	P B T-3 (固有粘度=1.0、[COOH]=90eq/l)		95.7		
(b) 重量部	ベンジル 好酸カチオン化モノリチル	4.3	4.3		
	モノリチル			3.0	
無機灰分量	wt%	3.0	3.0	3.0	0
機械物性	引張強度 (MPa)	54	55	56	55
	引張伸度 (%)	8	4	12	100
	曲げ弾性率 (GPa)	2.6	3.4	2.7	2.5
	177℃付着77℃引張強度 (J/m)	25	15	40	45